

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-313302

(P2003-313302A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

C 0 8 G 81/02

C 0 8 G 81/02

4 J 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 38 頁)

(21)出願番号 特願2002-121733(P2002-121733)

(22)出願日 平成14年4月24日(2002.4.24)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 長谷川 伸洋

大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学
工業株式会社大阪工場内

(72)発明者 中川 佳樹

大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学
工業株式会社大阪工場内

Fターム(参考) 4J031 AA12 AA13 AA14 AA17 AA19

AA20 AA22 AA23 AA27 AA29

AA53 AA59 AB01 AC13 AD01

AD03 AF13 AF15

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化性組成物の粘度が低く良好な作業性を有し、その硬化性組成物を硬化させた硬化物の表面への可塑剤のブリードを抑制することにより硬化物の(塗料汚染性を含む)汚染を低下させ、また、その硬化物が低モジュラス、高伸びであり、かつその機械物性を長期にわたり維持し、更には良好な接着性、高ゲル分率を有する組成物を提供する。

【解決手段】 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び、平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体からなる硬化性組成物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の二成分：架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）、及び、平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体（II）を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 ポリエーテル系重合体（II）の架橋性シリル基が、主鎖末端にあることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 ポリエーテル系重合体（II）の架橋性シリル基が、主鎖中の一つの末端にのみ有し、他の末端には有しないことを特徴とする請求項2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 分子量分布が1.8未満であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項1～3のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 主鎖が、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるものであるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項1～4のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 主鎖が、（メタ）アクリル系重合体であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項5に記載の硬化性組成物。

【請求項7】 主鎖が、アクリル系重合体であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項6に記載の硬化性組成物。

【請求項8】 主鎖が、アクリル酸エステル系重合体であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項7に記載の硬化性組成物。

【請求項9】 主鎖が、アクリル酸ブチル系重合体であるビニル系重合体（I）を含有することを特徴とする請求項8に記載の硬化性組成物。

【請求項10】 ビニル系重合体（I）100重量部に対して、ポリエーテル系重合体（II）を5～100重量部含有することを特徴とする請求項1～9のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項11】 更に第三成分として、少なくとも1.2個以上の架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体（III）を含有することを特徴とする請求項1～10のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項12】 ビニル系重合体（I）100重量部に対して、平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体（II）10～50重量部と、少なくとも1.2個以上の架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体（III）を含有することを特徴とする請求項11に記載の硬化性組成物。

【請求項13】 ビニル系重合体（I）の主鎖が、リ

ビングラジカル重合法により製造されるものであるビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項1～12のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項14】 リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であるビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項13に記載の硬化性組成物。

【請求項15】 原子移動ラジカル重合が、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とするビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項14に記載の硬化性組成物。

【請求項16】 触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であるビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項15に記載の硬化性組成物。

【請求項17】 触媒とする金属錯体が銅の錯体であるビニル系重合体を含有することを特徴とする請求項16に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）、及び、平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体（II）を含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で官能基、特に末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、（メタ）アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、ポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

【0003】アルケニル基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。例えば特開平1-247403号公報、特開平5-255415号公報には連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0004】特開平5-262808号公報には、ヒドロキシ基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシ基を有するビニル系重合体を合成し、さらに

ヒドロキシル基の反応性を利用して、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0005】特開平5-211922号公報には、ヒドロキシル基を有するポリスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して、末端にシリル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。

【0006】これらの方法では、両末端に確実に官能基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量、分子量分布（数平均分子量と数平均分子量の比）のコントロールは困難である。

【0007】このような従来の技術に対し、発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた（特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照）。

【0008】例えば、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、室温においても湿分等によりシロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「架橋性シリル基」とも言う）を有するビニル系重合体、あるいはその組成物から得られる硬化物は、耐熱性あるいは耐候性に優れ、特に限定はされないが、建築用弾性シーリング材シーラントや複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ボッティング剤、フィルム、ガasket、注型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品や電機部品、各種機械部品等のシール等の様々な用途に利用可能である。

【0009】前記の用途の中でもシーリング材、特に一般建築用シーラント等は、一般的に各種部材間の接合部や隙間に充填し、水密・気密を付与する目的で使用されている。従って、長期にわたる使用部位への追従性が極めて重要である為、硬化物の物性として、低モジュラス、高伸び、高強度で、かつそれらの物性を長期保持することが求められている。また一方で、これらの施工に

において作業性を考慮し、硬化性組成物（配合物）として低粘度が要求されている。

【0010】ビニル系重合体を高分子量化すると、それを原料とした硬化性組成物の硬化物を低モジュラス、高伸び、高強度化することができるが、該配合物の粘度が高くなり、施工時の作業性が悪くなる。逆に、ビニル系重合体を低粘度化すれば、作業性が良好になるが硬化物の機械物性は低下（高モジュラス、低伸び、低強度化）する。そこでこの課題を解決するために、通常、官能基を有しないフタル酸エステル類のようなフタル酸系可塑剤やポリエーテル系可塑剤等が用いられる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、そのような可塑剤を多量に配合すると、その配合物を硬化させた硬化物において、可塑剤が経時で硬化物表面にブリード（移行、オイルブリードともいう）し、ベタツキ等の問題を生じる。更にはそのことにより硬化物（シーラント等）の周辺への汚染や、塗装後の表面汚染、接着性の低下、硬化物の硬さ、伸び等の低下を招くという問題も生じる。

【0012】また、このような架橋性シリル基を有するビニル系重合体は珪素原子1つあたり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性珪素基を有する重合体が用いられることが多かったこともあり、接着剤の用途等や低温で使用する場合等の、特に非常に速い硬化速度を必要とする場合、その硬化速度は充分ではなく、また硬化後の柔軟性を出したい場合には、架橋密度を低下させる必要があり、そのため架橋密度が充分でないためにベタつき（表面タック）があるという問題があった。

【0013】そこで本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び、平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体を主成分とする硬化性組成物であって、低粘度で良好な作業性を有し、その硬化性組成物を硬化させた硬化物の表面への可塑剤のブリードを抑制することにより硬化物の（塗料汚染性を含む）汚染を低下させ、また、その硬化物が低モジュラス、高伸びであり、かつその機械物性を長期にわたり維持し、更には良好な接着性、良好なアルキッド塗装性、高ゲル分率を発現する組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び、平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体を主成分とする硬化性組成物を用いることによって、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

【0015】すなわち、本発明は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）、及び、平均

して 1、2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体 (I I) を含有する硬化性組成物に関するものである。

【0016】ビニル系重合体 (I) は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) の値が、1.8 未満であるのが好ましい。

【0017】更に、ビニル系重合体 (I) の主鎖は、特に限定されないが、(メタ) アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるのが好ましく、より好ましくは(メタ) アクリル系モノマー、更に好ましくはアクリル系モノマー、もっと好ましくはアクリル酸エステル系モノマーであり、一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーを用いて重合して製造されるのが最も好ましい。また、一方で耐油性や耐熱性、高強度等を要求される自動車のエンジン周りや機械等の用途においては、アクリル酸エチル系モノマーを用いて重合して製造されるのが好ましく、更には耐寒性等の兼ね合いからアクリル酸エチル系モノマーを主としてアクリル酸 2-メトキシエチル系モノマー、アクリル酸ブチル系モノマーを用いて共重合して製造されるのがより好ましい。耐油性や低温特性等の物性を考慮し、共重合するモノマーの比率を変化させることが可能である。

【0018】また、このビニル系重合体 (I) の主鎖は、限定はされないが、リビングラジカル重合により製造されることが好ましく、原子移動ラジカル重合であることがより好ましい。さらに、原子移動ラジカル重合は、限定はされないが、周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることが好ましく、銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体がより好ましく、中でも銅の錯体が特に好ましい。

【0019】ビニル系重合体 (I) の架橋性シリル基の位置は、限定はされないが、末端が好ましい。その他に主鎖内部に同様の官能基を有しても構わないが、架橋させた硬化物にゴム弾性を求める場合等には末端のみに官能基を有することが好ましい。

【0020】ビニル系重合体 (I) の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して 1 個以上有することが好ましく、より好ましくは 1.1 個以上 4.0 以下、さらに好ましくは 1.2 個以上 3.5 個以下である。

【0021】平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を

有するポリエーテル系重合体 (I I) は、特に限定はされないが、架橋性シリル基が、主鎖末端にあることが好ましい。また、このポリエーテル系重合体 (I I) の架橋性シリル基は、主鎖中の一つの末端にのみ有し、他の末端には有しないものが好ましいが、平均して 1.2 個以下であれば特に限定されるものではない。

【0022】一方、配合物の硬化速度や架橋密度を高めるために、ビニル系重合体 (I) が、一般式 (1) で表される架橋性シリル基のうち a が 3 である架橋性シリル基であるビニル系重合体を含有することが好ましい。



(ただし、式中 R は、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 7~20 のアラルキル基、または (R')、 $SiO-(R')$ は炭素数 1~20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の R' は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Y は水酸基または加水分解性基を示し、Y が 2 個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。a は 1, 2, または 3 を示す。)

また、前述のように、この式 (1) で表される架橋性シリル基の位置は、限定はされないが、ビニル系重合体 (I) の主鎖末端が好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明は、硬化性組成物に関する。更に詳しくは、以下の二成分：架橋性官能基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体 (I)、及び、平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体 (I I) を含有する硬化性組成物に関するものである。以下に、本発明の硬化性組成物について詳述する。

<<ビニル系重合体について>>

<主鎖>本発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を重合体末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた(特開平 11-080249、特開平 11-080250、特開平 11-005815、特開平 11-116617、特開平 11-116606、特開平 11-080571、特開平 11-080570、特開平 11-130931、特開平 11-100433、特開平 11-116763、特開平 9-272714 号、特開平 9-272715 号等を参照)。本発明のビニル系重合体 (I) としては特に限定されないが、上に例示した発明で開示される重合体をすべて好適に用いることができる。

【0024】本発明のビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル

酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチルパーフルオロブチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2,2-ジパーフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチルパーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミ

ド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

【0025】ビニル系重合体の主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体を構成するモノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70%以上が、上記モノマーであることを意味する。

【0026】なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーである。一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーが更に好ましい。一方、自動車用途等の耐油性等が要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体が更に好ましい。このアクリル酸エチルを主とした重合体は耐油性に優れるが低温特性(耐寒性)にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性等を改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸2-メトキシエチルやアクリル酸2-エトキシエチル等を用いるのも好ましい。ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性等の物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性等の物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸2-メトキシエチル

(重量比で 40~50/20~30/30~20) の共重合体が挙げられる。

【0027】本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で 40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0028】本発明のビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、特に限定されないが、好ましくは 1.8 未満であり、より好ましくは 1.7 以下であり、さらに好ましくは 1.6 以下であり、なお好ましくは 1.5 以下であり、特に好ましくは 1.4 以下であり、最も好ましくは 1.3 以下である。本発明での GPC 測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0029】本発明におけるビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500~1,000,000 の範囲が好ましく、1,000~100,000 がより好ましく、5,000~50,000 がさらに好ましい。

<主鎖の合成法>本発明における、ビニル系重合体の合成法は、限定はされないが、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。以下にこれらについて説明する。

制御ラジカル重合

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0030】「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0031】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる

「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0032】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0033】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(Mw/Mnが1.1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0034】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0035】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0036】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0037】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触

媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

【0038】本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0039】以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に説明するビニル系重合体の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0040】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0041】以下に、リビングラジカル重合について説明する。

【0042】そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O・)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジ

カルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0043】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

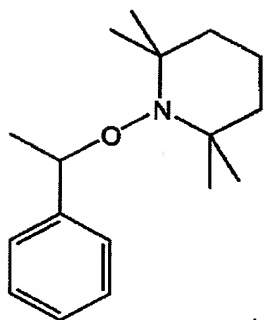
【0044】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0045】Macromolecules 1995, 28, P. 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0046】

【化1】

13



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

【0047】上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

【0048】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ 、

（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^1-C(H)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(H)(X)-C(O)R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-C(O)R^2$ 、

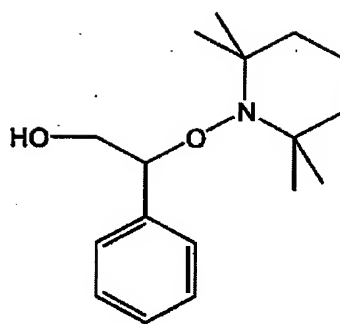
（式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^1-C_6H_4-SO_2X$

（式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）等が挙げられる。

【0049】原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基

14



としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0050】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。

$R^4R^5C(X)-R^6-R^7-C(R^3)=CH_2$ (2)

（式中、 R^3 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素）

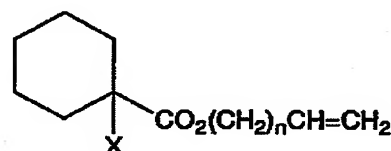
置換基 R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0051】一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

【0052】

【化2】



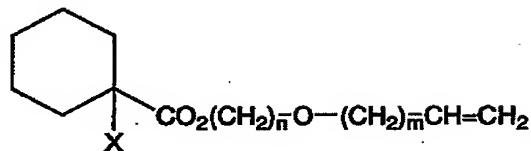
（上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0～20の整数）

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

$(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$,

【0053】

【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{R}^7-\text{C}(\text{R}^4)(\text{X})-\text{R}^8-\text{R}^5$ (3)

(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁷、Xは上記に同じ、R⁸は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁷は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アシル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R⁸としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R⁸としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0054】一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}$ ※

$\text{R}^4\text{R}^5\text{C}(\text{X})-\text{R}^6-\text{R}^7-\text{C}(\text{H})(\text{R}^3)\text{CH}_2-[\text{Si}(\text{R}^9)_{2-n}(\text{Y})_n]_m-\text{Si}(\text{R}^{10})_{3-n}(\text{Y})_n$ (4)

(式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、Xは上記に同じ、R⁹、R¹⁰は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')₃SiO-(R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、

*CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,

10 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

20 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

※₆H₅, CH₂=CHCH₂C(H)(X)-CO₂R, CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R, CH₂=CH(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R, CH₂=CHC(H)(X)-C₆H₅, CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X)-C₆H₅, CH₂=CH(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅,

30 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0055】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X, o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X,

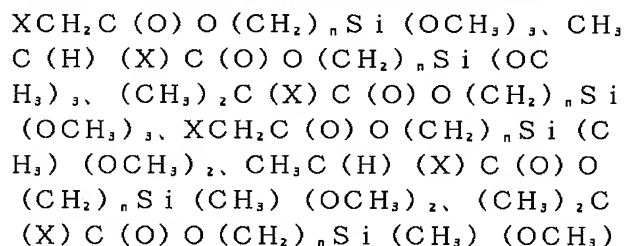
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

【0056】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R⁹またはR¹⁰が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水

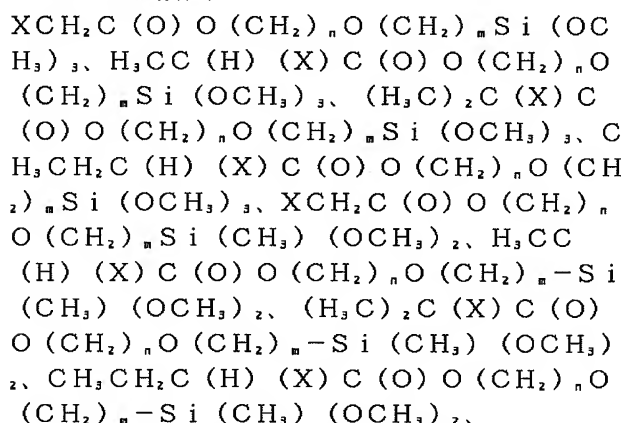
分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、



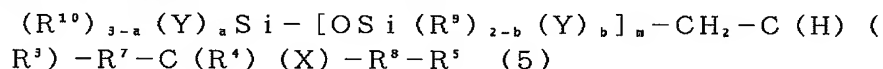
2、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)



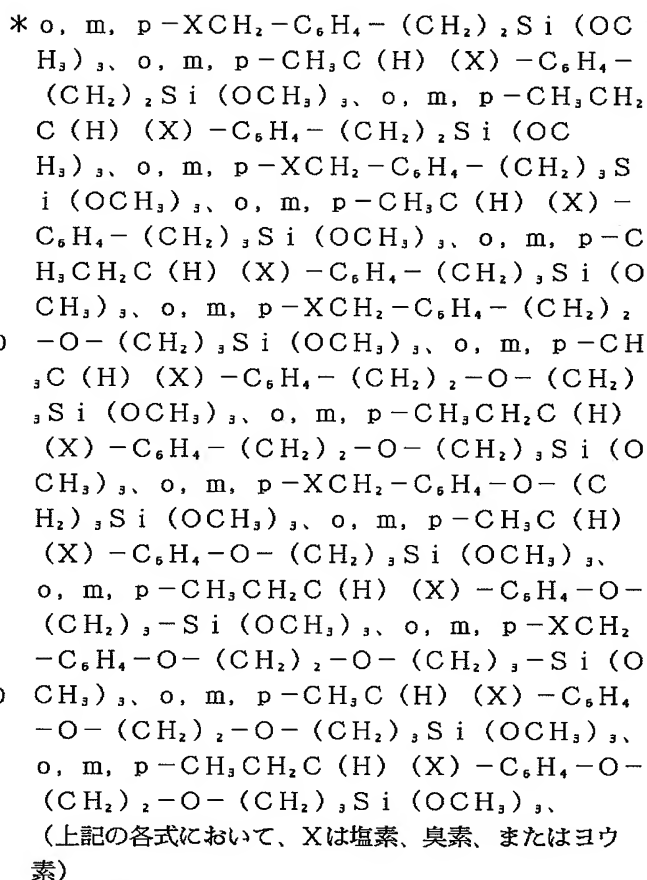
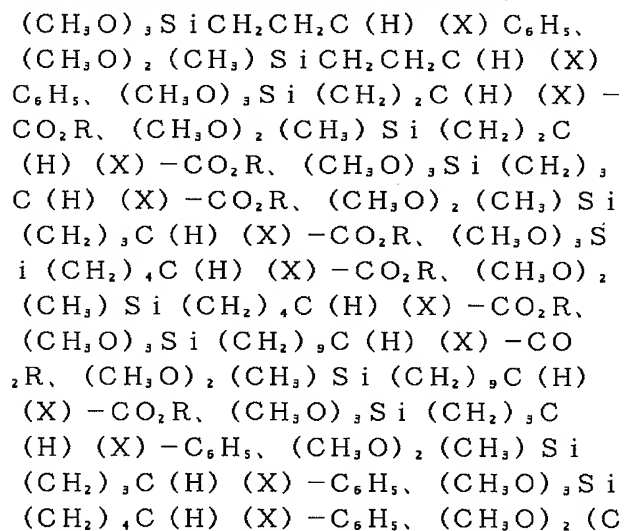
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

*30



(式中、 $R^3, R^4, R^5, R^7, R^8, R^9, R^{10}, a, b, m, X, Y$ は上記に同じ)

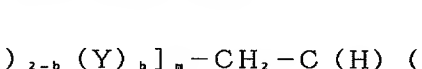
このような化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

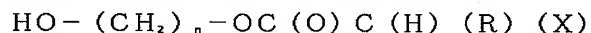
【0057】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

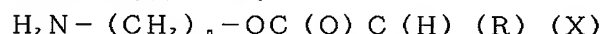
等が挙げられる。

【0058】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラ

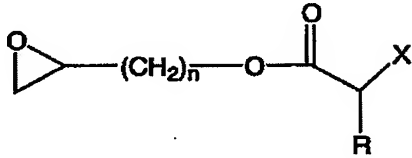
19

ルキル基、 n は1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0059】

【化4】



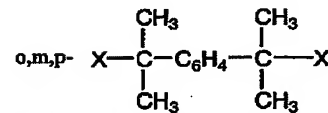
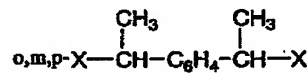
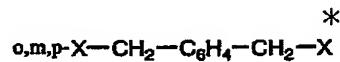
10

* (式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラ

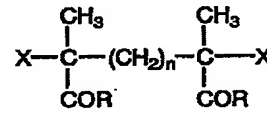
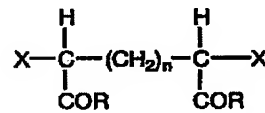
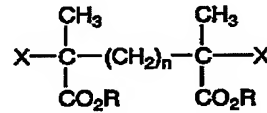
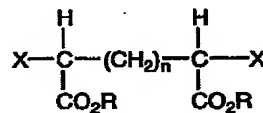
ルキル基、 n は1～20の整数)
生長末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0060】

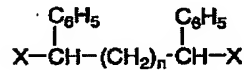
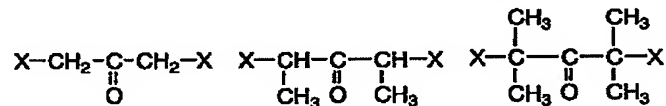
【化5】



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



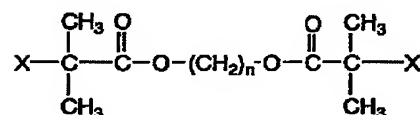
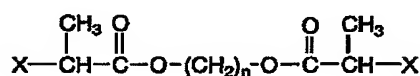
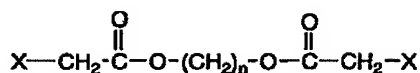
(式中、 R は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラ
ルキル基、 n は0～20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



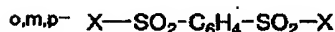
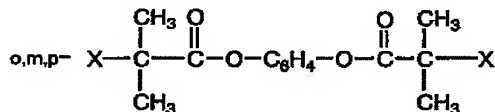
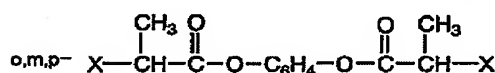
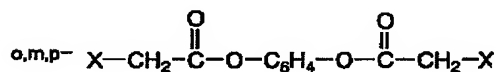
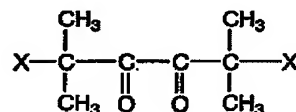
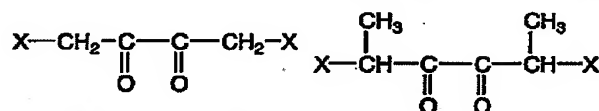
(式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0～20の整数)

【0061】

40 【化6】



(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0062】この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0063】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。好ましい配位子は、含窒素化合物であり、より好ましい配位子は、キレート型含窒素化合物であり、さ

らに好ましい配位子は、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンである。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体(RuCl₂(PPh₃)₃)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体(FeCl₂(PPh₃)₂)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体(NiCl₂(PPh₃)₂)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体(NiBr₂(PBu₃)₂)も、触媒として好適である。

【0064】重合は無溶剤または各種の溶剤中に行なうことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルア

ルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0065】また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

【0066】本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(II')に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である(Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

<官能基>

架橋性シリル基の数

ビニル系重合体の架橋性シリル基の数は、特に限定されないが、組成物の硬化性、及び硬化物の物性の観点から、平均して1個以上有することが好ましく、より好ましくは1.1個以上4.0以下、さらに好ましくは1.2個以上3.5個以下である。

*



{式中、R⁹、R¹⁰は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または(R')₃SiO-(R')は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい}で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R⁹またはR¹⁰が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする。}で表される基があげられる。

【0069】加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。アルコキシ基の中では炭素数の少ないものの方が反応性が高く、メトキシ基>エトキシ基>プロポキシ基…の順に反応性が低くなり、目的や用途に応じて選択できる。

* 架橋性シリル基の位置

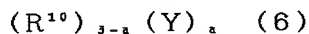
本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性官能基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基を分子鎖末端に有するものである。

【0067】上記架橋性シリル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に開示されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性シリル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、Mw/Mnで表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

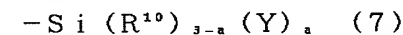
【0068】以下にこれらの官能基について説明する。

架橋性シリル基

本発明の架橋性シリル基としては、一般式(6)；



【0070】加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、(a+Σb)は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(7)



(式中、R¹⁰、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【0071】なお、特に限定はされないが、硬化性を考慮するとaは2個以上が好ましい。

【0072】このような架橋性シリル基を有するビニル系重合体は珪素原子1つあたり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性珪素基を有する重合体を用いられることが多いが、接着剤の用途等や低温で使用する場合等、特に非常に速い硬化速度を必要とする場合、その硬化速度は充分ではなく、また硬化後の柔軟性を出したい場合には、架橋密度を低下させる必要があり、そのため架橋密度が充分でないためにべたつき(表面タック)があることもあった。その際には、aが3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)であるのが好ましい。

【0073】また、aが3個のもの（例えばトリメトキシ官能基）は2個のもの（例えばジメトキシ官能基）よりも硬化性が速いが、貯蔵安定性や力学物性（伸び等）に関しては2個のものの方が優れている場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2個のもの（例えばジメトキシ官能基）と3個のもの（例えばトリメトキシ官能基）を併用してもよい。

【0074】例えば、Yが同一の場合、aが多いほどYの反応性が高くなるため、Yとaを種々選択することにより硬化性や硬化物の機械物性等を制御することが可能であり、目的や用途に応じて選択できる。

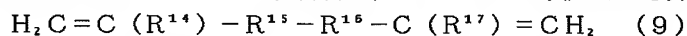
架橋性シリル基の導入法

以下に、本発明のビニル系重合体への架橋性シリル基の導入法について説明するが、これに限定されるものではない。

【0075】まず、末端官能基交換により架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前駆体となりうるので、架橋性シリル基から遡る順序で記述していく。

【0076】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、

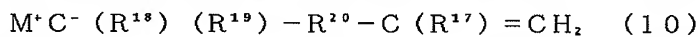
(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、*



(式中、 R^{14} は水素またはメチル基を示し、 R^{15} は-C(O)-、または-o-, m-, p-フェニレン基を示し、 R^{16} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0079】(A-b) リビングラジカル重合によりビ*



(式中、 R^{17} は上記に同じ、 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)
 R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0082】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結

* ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法

(B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基を有する化合物のような、水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法

(C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法

(D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法

(E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法；などが挙げられる。

【0077】(A)の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

【0078】(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

※ ビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

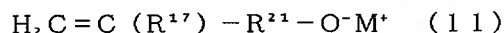
【0080】(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0081】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

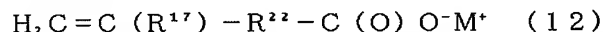
合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0083】(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケ

ニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)などが挙げられる。

【0084】上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【0085】またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

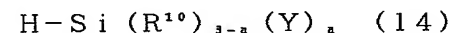
(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0086】(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。*



{式中、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(14)



(式中、 R^{10} 、 Y 、 a は前記に同じ)で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0092】上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化

*【0087】(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

【0088】(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法; 等が挙げられる。

【0089】本発明では(A-a) (A-b) のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。

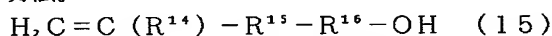
【0090】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

【0091】また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式(13)で示される化合物が例示される。

白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。

【0093】(B) および(A-g) ~ (A-j) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0094】(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0095】(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

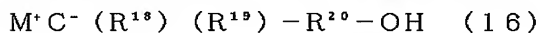
【0096】(B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0097】(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0098】(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0099】(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0100】(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



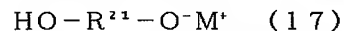
(式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、は上記に同じ)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C$

(O)Rおよび $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0101】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

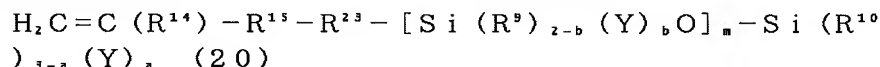
【0102】(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは(18)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)



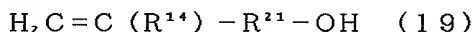
(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ。 R^{23} は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

* (B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0103】このような化合物としては特に限定されないが、一般式(19)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} および R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式(19)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。等が挙げられる。

【0104】本発明では(B-a)~(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。

【0105】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

【0106】また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えばγ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

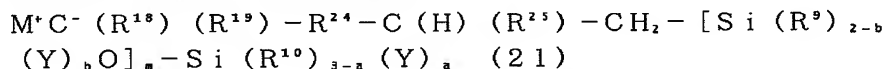
【0107】(C)の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのような、下記一般式(20)で示すものが挙げられる。

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終

了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0108】(D)の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

【0109】(E)の方法で用いられる、上述の反応性*



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{1*} 、 R^{2*} 、 Y 、 a 、 b 、 m 、は前記に同じ。 R^{2*} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 R^{2*} は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)

R^{1*} 、 R^{2*} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

<<平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(II)について>>

<主鎖>本発明の硬化性組成物において、平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(II)の主鎖構造としては、一般式
 $-(\text{R}-\text{O})_n-$

(式中、 R は炭素数1~4の2価のアルキレン基)で表わされるポリオキシアルキレンが好ましい。具体的に例示すると、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレン、およびこれらの共重合体等が挙げられる。中でも入手容易の点からポリオキシプロピレンが好ましい。このポリオキシプロピレンは、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。その中でも特に好ましいのはポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールやそれらの混合物である。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、上記式に表わされる単量体単位が、重合体中に50重量%以上、好ましくは80重量%以上存在することが好ましい。

【0110】なお、主鎖中にウレタン結合、ないしはウレア結合を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

【0111】本発明のポリエーテル系重合体(II)の分子構造は、使用用途や目的とする特性により相違し、特開昭63-112642記載の方法等が使用できる。硬化性組成物の低粘度化(作業性)とそれを硬化させた硬化物の低モジュラス、高伸び化を両立させる観点から、高分子量でかつ分子量分布(Mw/Mn)が小さく、官能基を有するオキシアルキレン重合体であることが好ましい。具体的には数平均分子量は300以上12,000以下が好ましく、300以上8,000以下

*の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式(21)で示すものが挙げられる。

がより好ましい。また、 Mw/Mn は、1.6以下が好ましく、1.5以下が更に好ましい。このようなポリオキシアルキレンは通常の重合方法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)やこの重合体の鎖延長反応方法によって得ることは困難であるが、例えばセシウム金属触媒、特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号および特開昭61-218632号等に例示されるボルフィリン/アルミ錯体触媒、特公昭46-27250号及び特公昭59-15336号等に例示される複合金属シアン化錯体触媒、特開平10-273512に例示されるポリフォスファゼン塩からなる触媒を用いた方法等により得ることができる。実用上、複合金属シアン化錯体触媒を用いる方法が好ましい。

<架橋性シリル基>本発明の平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(II)において、架橋性シリル基とポリエーテル部分の間の結合部は、耐加水分解性を有することから、シリル基のケイ素原子とポリエーテル部分のエーテル酸素原子の間に少なくとも3個の炭素原子が存在するように、トリメチレン、テトラメチレンのようなアルキレン基であることが好ましい。

架橋性シリル基の数と位置

本発明におけるポリエーテル系重合体(II)の架橋性シリル基の数は平均して1.2個以下である。一方でシリル基が余りにも少ないと本発明の効果を発現しないため、少なくとも0.1個以上であることが好ましく、0.3個以上であることがより好ましく、0.5個以上であることが更に好ましい。分子鎖の末端にあることが好ましい。また、このポリエーテル系重合体(II)の架橋性シリル基は、主鎖中の一つの末端にのみ有し、他の末端には有しないものが好ましいが、平均して1.2個以下であれば特に限定されるものではない。

架橋性シリル基の導入法

本発明の平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(II)は、官能基を有するポリエーテル系重合体に架橋性シリル基を導入することによって得るのが好ましい。

【0112】架橋性シリル基の導入は公知の方法で行なえばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられ

る。例えば複合金属シアン化錯体触媒を用いて得られるオキシアルキレン重合体の場合は特開平 3-72527 に、ポリフォスファゼン塩と活性水素を触媒として得られるオキシアルキレン重合体の場合は特開平 11-60723 に記載されている。

【0113】(1) 末端に水酸基等の官能基を有するオキシアルキレン重合体と、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させるか、もしくは不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により、不飽和基含有オキシアルキレン重合体を得る。次いで、得られた反応生成物に架橋性シリル基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

【0114】(2) (1) 法と同様にして得られた不飽和基含有オキシアルキレン重合体にメルカプト基及び架橋性シリル基を有する化合物を反応させる。

【0115】(3) 末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基（以下、Y 官能基という）を有するオキシアルキレン重合体に、この Y 官能基に対して反応性を示す官能基（以下、Y' 官能基という）及び架橋性シリル基を有する化合物を反応させる。

【0116】この Y' 官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類；メチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、トリエトキシシランなどのようなヒドロシラン類などが具体的に例示されるが、これらに限定されるものではない。

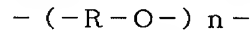
【0117】なお、架橋性シリル基を導入する際に、分子内にただ一個の官能基を有するポリエーテル系重合体を用い、その官能基と当量ないしはより少ない量の、架橋性シリル基を有する化合物を反応させることにより、架橋性シリル基を平均して 1.2 個以下有するポリエーテル系重合体を得る方法と、平均して分子内に一個以上の官能基を有するポリエーテル系重合体を用い、その官

能基よりも更に少ない架橋性シリル基を有する化合物を反応させることにより、結果的に架橋性シリル基を平均して 1.2 個以下有するポリエーテル系重合体を得る方法がある。

<平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体 (II) の使用量> 平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体 (II) の使用量としては、ビニル系重合体 (I) 100 重量部に対し、平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体 (II) は 1 重量部以上 200 部以下が好ましく、3 重量部以上 100 重量部以下がより好ましく、5 重量部以上 80 重量部以下が更に好ましい。

<<少なくとも 1.2 個以上の架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体 (III) について>>

<主鎖> 本発明の硬化性組成物において、少なくとも 1.2 個以上の架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体 (III) としては、平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体 (II) の主鎖構造と同じく、一般式



（式中、R は炭素数 1~4 の 2 価のアルキレン基）で表わされるポリオキシアルキレンが好ましい。具体的には平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体 (II) で記載したように例示できる。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、上記式に表わされる単量体単位が、重合体中に 50 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上存在することが好ましい。

【0118】なお、主鎖中にウレタン結合、ないしはウレア結合を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

【0119】本発明のポリエーテル系重合体 (III) の分子構造は、使用用途や目的とする特性により相違し、特開昭 63-112642 記載の方法等が使用できる。硬化性組成物の低粘度化（作業性）とそれを硬化させた硬化物の低モジュラス、高伸び化を両立させる観点から、高分子量でかつ分子量分布 (M_w/M_n) が小さいオキシアルキレン重合体であることが好ましい。具体的には数平均分子量は 5,000 以上 50,000 以下が好ましく、8,000 以上 20,000 以下がより好ましい。また、 M_w/M_n は、1.6 以下が好ましく、1.5 以下が更に好ましい。このようなポリオキシアルキレンの製造方法は上述の平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体 (II) で記載したのと同様である。

<架橋性シリル基> 本発明の少なくとも 1.2 個以上の架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体 (III) において、架橋性シリル基とポリエーテル部分の間の結合部は、耐加水分解性を有することから、シリル基のケイ素原子とポリエーテル部分のエーテル酸素原子の間に

少なくとも3個の炭素原子が存在するように、トリメチレン、テトラメチレンのようなアルキレン基であることが好ましい。

架橋性シリル基の数と位置

本発明におけるポリエーテル系重合体(III)の架橋性シリル基の数は組成物の硬化性等の観点から少なくとも1、2個より多く有することが好ましく、1、2個以上4、0以下であることがより好ましく、更に好ましくは1、5～2、5個以下である。また、このポリエーテル系重合体(III)の架橋性シリル基は、硬化物のゴム弾性の観点から分子鎖の末端にあることが好ましく、より好ましくは重合体の両末端に官能基があることである。

架橋性シリル基の導入法

本発明の少なくとも1、2個以上の架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体(III)は、官能基を有するポリエーテル系重合体に架橋性シリル基を導入することによって得るのが好ましい。

【0120】架橋性シリル基の導入は公知の方法で行なえばよい。具体的には平均して1、2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(II)で記載した方法が挙げられる。

<少なくとも1、2個以上の架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体(III)の使用量>少なくとも1、2個以上の架橋性官能基を有するポリエーテル系重合体(III)の使用量としては、ビニル系重合体(I)とポリエーテル系重合体(III)の混合比は重量比で100/1～1/100の範囲が好ましく、100/5～5/100の範囲にあることがより好ましく、100/10～10/100の範囲にあることが更に好ましい。ビニル系重合体(I)の量が少なすぎると耐候性や耐熱性が低下することがある。

<<硬化性組成物>>本発明の硬化性組成物においては、硬化触媒や硬化剤が必要になるものがある。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

<硬化触媒・硬化剤>架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0121】このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステ

アレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価のスズ化合物類；モノブチル錫トリスオクトエートやモノブチル錫トリイソプロポキシド等のモノブチル錫化合物やモノオクチル錫化合物等のモノアルキル錫類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；カルボン酸ビスマス、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸鉛、カルボン酸バナジウム、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸セリウム、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸亜鉛、カルボン酸アルミニウム等のカルボン酸(2-エチルヘキサノ酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、オレイン酸、ナフテン酸等)金属塩、あるいはこれらと後述のラウリルアミン等のアミン系化合物との反応物および混合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタニウムテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1、8-ジアザビシクロ(5、4、0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系

化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

【0122】これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100部（重量部、以下同じ）に対して0.1～20部程度が好ましく、1～10部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。なお、特に限定はされないが、硬化性を制御するために錫系硬化触媒を用いるのが好ましい。

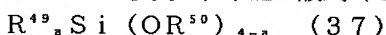
【0123】また、本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、アミン系化合物と同様に、上記のアミノ基を有するシランカップリング剤を助触媒として使用することも可能である。このアミノ基含有シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下加水分解性ケイ素基という）及びアミノ基を有する化合物であり、この加水分解性基として既に例示した基を挙げることができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が

好ましい。

【0124】これらのアミン化合物の配合量は、ビニル系重合体（1）の有機重合体100重量部に対して0.01～50重量部程度が好ましく、更に0.1～20重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が30重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

【0125】これらのアミン化合物は、1種類のみで使用するも良いし、2種類以上混合使用しても良い。

【0126】更に、下記一般式（37）



（式中、 R^{49} および R^{50} は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。）で示されるアミノ基やシラノール基をもたないケイ素化合物を助触媒として添加しても構わない。

【0127】前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式（37）中の R^{49} が、炭素数6～20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大いいため好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

【0128】このケイ素化合物の配合量は、ビニル系重合体100部に対して0.01～20部程度が好ましく、0.1～10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

【0129】なお、硬化触媒・硬化剤の種類や添加量は、本発明の一般式（1）や（6）で表されるビニル系重合体のYの種類やaの数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。Yがアルコキシ基である場合、炭素数の少ない方が反応性が高く、またaが多い方が反応性が高いため少量で充分硬化させることが可能である。

<接着性付与剤>本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。接着性付与剤を添加すると、外力により目地幅等が変動することによって、シーリング材がサイディングボード等の被着体から剥離する危険性をより低減することができる。また、場合によっては接着

性向上の為に用いるプライマーの使用の必要性がなくなり、施工作業の簡略化が期待される。シランカップリング剤の具体例としてはアミノ基や、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシ基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等の官能基をもったシランカップリング剤が例示でき、その具体例としては、
 γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-β-(カルボキシメチル)アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコン、ブロックイソ

シアネートシラン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0130】本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、架橋性シリル基含有ビニル系重合体100部に対し、0.1~20部の範囲で使用される。特に、0.5~10部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

【0131】シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0132】上記接着性付与剤は1種類のみで使用するも良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。特に限定はされないが、接着性、特にオイルパンなどの金属被着面に対する接着性を向上させるために、上記接着性付与剤の中でもシランカップリング剤を0.1~20重量部、併用することが好ましい。

【0133】接着性付与剤の種類や添加量は、本発明の一般式(1)や(6)で表されるビニル系重合体のYの種類やaの数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。特に硬化性や伸びに影響するためその選択には注意が必要である。

<可塑剤>本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤を必要に応じて用いても良い。可塑剤を後述する充填材と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填材を混合できたりするためより有利となるが、必ずしも添加しなくてもよいものではない。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメ

リット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに交換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等が挙げられる。

【0134】なかでも数平均分子量500~15000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

【0135】上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500~15000と記載したが、好ましくは800~10000であり、より好ましくは1000~8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキッド塗装性が改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

【0136】これらの高分子可塑剤のうちで、ビニル系重合体と相溶するものが好ましい。中でも相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でも（メタ）アクリル系重合体が好ましく、アクリル系重合体がさらに好ましい。このアクリル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法（USP 4414370、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、USP 5010166）にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亜合成UPシリーズ等が挙げられる（工業材料1999年10月号参照）。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げることができ

る。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

【0137】高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。

【0138】上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。

【0139】なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0140】可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体100重量部に対して5~150重量部、好ましくは10~120重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

<充填材>本発明の硬化性組成物には、各種充填材を必要に応じて用いても良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、バルブ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、シリカ（フェームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等）、カーボンブラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、ベンガラ、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスパルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等のような繊維状充填材等が挙げられる。

【0141】これら充填材のうちでは沈降性シリカ、フェームドシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。

【0142】特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にフェームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、溶融シリカ、焼成クレイ、クレイおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。なかでも、比表面積（BET吸着法による）が50m²/g以上、通常50~400m²/g、好ましくは100~300m²/g程度の超微粉末

状のシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカが更に好ましい。

【0143】補強性の高いシリカ系充填材のより具体的な例としては、特に限定されないが、フュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipsil等が挙げられる。

【0144】また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスパルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

【0145】更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹸、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カブロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1~20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1~5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

【0146】特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破

断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

【0147】一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や増量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

【0148】重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や増量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

【0149】なお、比表面積の値とは、測定方法としてJIS K 5101に準じて行なった空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。

【0150】これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大きい期待できる。

【0151】充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体100重量部に対して、充填材を5~1000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20~500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40~300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1000重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

<微小中空粒子>また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的として、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

【0152】このような微小中空粒子（以下バルーンと

いう)は、特に限定はされないが、「機能性フィラーの最新技術」(CMC)に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは500 μ m以下、更に好ましくは200 μ m以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体が挙げられる。特に、真比重が1.0g/cm³以下である微少中空体を用いることが好ましく、更には0.5g/cm³以下である微少中空体を用いることが好ましい。

【0153】前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーン的具体例として、シラスバルーンとしてイヂチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンとして日本板硝子製のカルーン、住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING製のCELAMIC GLASS MODULES、3M製のGLASS BUBBLES、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPHERES、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCEROSPHERES、FILLITE U. S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES、カーボンバルーンとして呉羽化学製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

【0154】前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

【0155】これらの有機系バルーン的具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL製のSARAN MICROSPHERE S、日本フィラメント製のエクспанセル、松本油脂製

業製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARCOPOLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF WYANDOTE製のEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンには日本合成ゴム製のSX863(P)が、市販されている。

【0156】上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリブロピレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性のうち、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコストダウンするために使用される。

【0157】バルーンの含有量は、特に限定されないがビニル系重合体100重量部に対して、好ましくは0.1~50部、更に好ましくは0.1~30部の範囲で使用できる。この量が0.1部未満では軽量化の効果が小さく50部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。またバルーンの比重が0.1以上の場合は3~50部、更に好ましくは5~30部が好ましい。

<物性調整剤>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。

【0158】物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

<シラノール含有化合物>本発明の硬化性組成物には、硬化物の物性を変える等の必要に応じてシラノール含有

化合物を添加しても良い。シラノール含有化合物とは、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、及び／又は、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物のことをいう。これらは一方のみを用いてもよいし、両化合物を同時に用いてもよい。

【0159】シラノール含有化合物の一つである分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、特に限定されず、下記に示した化合物、

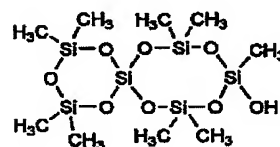
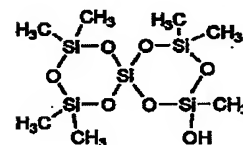
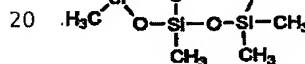
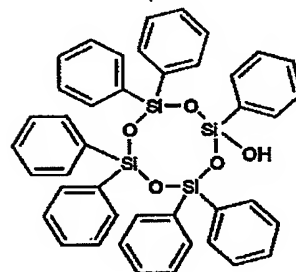
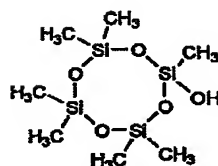
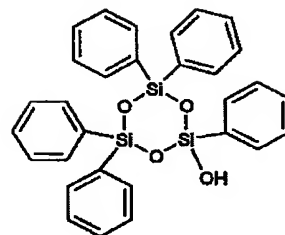
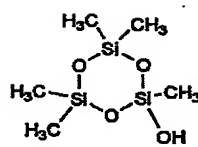
(CH₃)₃SiOH、(CH₃CH₂)₃SiOH、(C
H₃CH₂CH₂)₃SiOH、(n-Bu)₃SiOH、
(sec-Bu)₃SiOH、(t-Bu)₃SiOH、
(t-Bu)Si(CH₃)₂OH、(C₆H₁₁)₃SiO
H、(C₆H₁₃)₃SiOH、(C₆H₅)₃SiOH、
(C₆H₅)₂Si(CH₃)OH、(C₆H₅)₂Si(CH
)₂OH、(C₆H₅)₂Si(C₂H₅)OH、C₆H₅Si
i(C₂H₅)₂OH、C₆H₅CH₂Si(C₂H₅)₂O
H、C₁₀H₇Si(CH₃)₂OH

(ただし、上記式中C₆H₅はフェニル基を、C₁₀H₇はナフチル基を示す。)

等のような(R'')₃SiOH(ただし式中R''は同一または異種の置換もしくは非置換のアルキル基またはアリアル基)で表わすことができる化合物、

【0160】

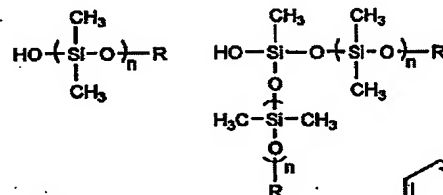
【化7】



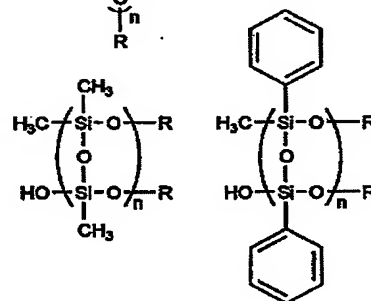
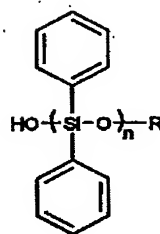
等のようなシラノール基を含有する環状ポリシロキサン化合物、

30 【0161】

【化8】



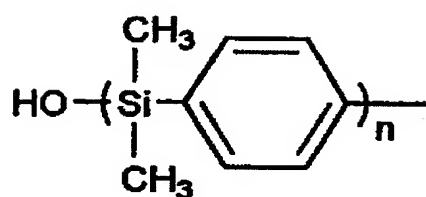
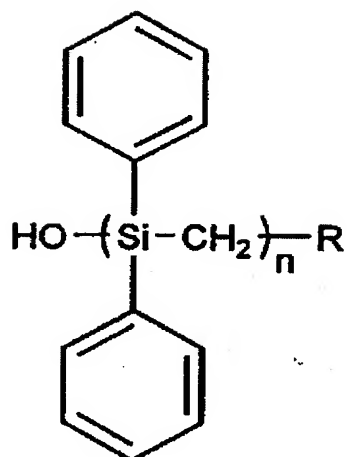
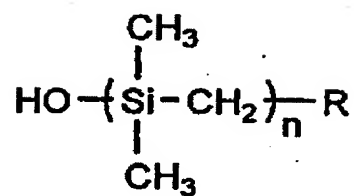
40



等のようなシラノール基を含有する鎖状ポリシロキサン化合物、

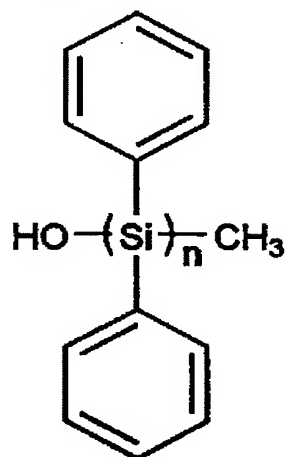
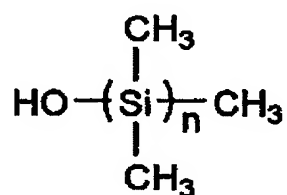
【0162】

50 【化9】



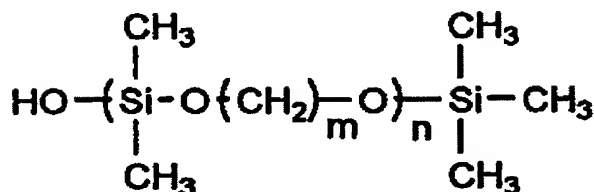
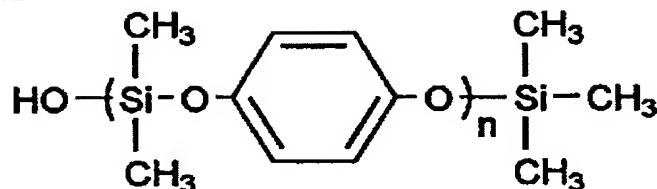
等のような主鎖が珪素、炭素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物、

* 【0163】
* 【化10】

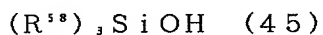


等のようなポリシラン主鎖末端にシラノール基が結合した化合物、

【0164】
【化11】



等のような主鎖が珪素、炭素、酸素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物等が例示できる。このうち下記一般式(45)で表される化合物が好ましい。



(式中、 R^{58} は炭素数1~20の1価の炭化水素基を示す。複数の R^{58} は同一であってもよく又は異なっているもよい。)

R^{57} は、メチル基、エチル基、ビニル基、*t*-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。

【0165】中でも、入手が容易であり、効果の点から分子量の小さい $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 等が好ましい。

【0166】上記、分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、ビニル系重合体の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。また本発明の成分の1つである、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、水分と反応して生成する分子内に1個のシラノール基を有する化合物(加水分解生成物)が、上記一般式(45)で表される化合物が好ましい。例えば、特に限定されるわけではないが、後述するような一般式(46)で表される化合物以外に下記の化合物を挙げることができる。

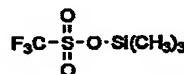
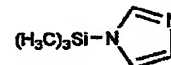
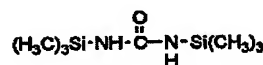
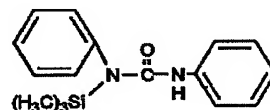
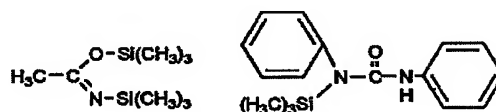
【0167】N、O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(*t*-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、(N、N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(N、N-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、

20 N-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、*n*-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_2$ 、

【0168】

【化12】

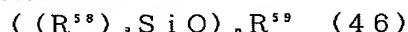
30



40

等が好適に使用できるが加水分解生成物の含有シラノール基の量からは $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ が特に好ましい。

【0169】さらには本発明の成分の1つである、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、上記化合物以外に下記一般式(46)で表される化合物が好ましい。



(式中、 R^{58} は上述したものと同様である。 n は正数を、 R^{59} は活性水素含有化合物から一部あるいは全ての

50

活性水素を除いた基を示す。)

R^{5*} は、メチル基、エチル基、ビニル基、*t*-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。 $(R^{5*})_3Si$ 基は、3個の R^{5*} が全てメチル基であるトリメチルシリル基が特に好ましい。また、*n*は1~5が好ましい。

【0170】上記 R^{5*} の由来となる活性水素含有化合物としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコール類；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、ヒドロキノン等のフェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等のカルボン酸類；アンモニア；メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、*n*-ブチルアミン、イミダゾール等のアミン類；アセトアミド、ベンズアミド等の酸アミド類、尿素、*N*, *N'*-ジフェニル尿素等の尿素類；アセトン、アセチルアセトン、2, 4-ヘプタジオン等のケトン類等が挙げられる。

【0171】上記一般式(46)で表される水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、例えば上述の活性水素含有化合物等、トリメチルシリルクロリドやジメチル(*t*-ブチル)クロリド等のようなシリル化剤とも呼ばれる $(R^{5*})_3Si$ 基とともにハロゲン基等の活性水素と反応し得る基を有する化合物を反応させることにより得ることができるが、これらに限定されるものではない(ただし、 R^{5*} は上述したものと同様である。)

【0172】上記一般式(46)で表される化合物を具体的に例示すると、アリロキシトリメチルシラン、*N*, *O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、*N*-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、*N*-メチル-*N*-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、*N*-(*t*-ブチルジメチルシリル)-*N*-メチルトリフルオロアセトアミド、(*N*, *N*-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(*N*, *N*-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、*N*-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオ

ロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、*n*-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物、等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0173】また、一般式 $((R^{6*})_3SiO)(R^{6*}O)_tZ$ で表わすことができるような化合物、 $CH_3O(CH_2CH(CH_3)O)_sSi(CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2(CH_2CH(CH_3)O)_sSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_sSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_sSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_sSi(CH_3)_3$ 、

(式中、 R^{6*} は同一または異種の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基または水素原子、 R^{6*} は炭素数1~8の2価の炭化水素基、*s*, *t*は正の整数で、*s*は1~6、*s*×*t*は5以上、*Z*は1~6価の有機基)等も好適に使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0174】水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物の中では、貯蔵安定性、耐候性等に悪影響を及ぼさない点で、加水分解後に生成する活性水素含有化合物はフェノール類、酸アミド類及びアルコール類が好ましく、活性水素含有化合物が水酸基であるフェノール類およびアルコール類が更に好ましい。

【0175】上記の化合物の中では、*N*, *O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、*N*-(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルフェノキシド、*n*-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物等が好ましい。

【0176】この水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、貯蔵時、硬化時あるいは硬化後に水分と反応することにより、分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成する。この様にして生成した分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、上述のようにビニル系重合体の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

【0177】シラノール含有化合物の添加量は、硬化物の期待物性に応じて適宜調整可能である。シラノール含

有化合物は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.3～20重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部添加できる。0.1重量部未満では添加効果が現れず、50重量部を越えると架橋が不十分になり、硬化物の強度やゲル分率が低下しすぎる。

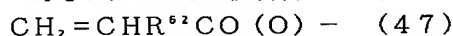
【0178】また、シラノール含有化合物をビニル系重合体に添加する時期は特に限定されず、ビニル系重合体の製造時に添加してもよく、硬化性組成物の作製時に添加してもよい。

<チクソ性付与剤(垂れ防止剤)>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。

【0179】また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

<光硬化性物質>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光硬化性物質を添加しても良い。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間に、分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この光硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性(残留タックともいう)を低減できる。この光硬化性物質は、光をあてることにより硬化し得る物質であるが、代表的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置(窓付近)に1日間、室温で静置することにより硬化させることができる物質である。この種の化合物には、有機単量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、その種類は特に限定されないが、例えば、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が挙げられる。

【0180】不飽和アクリル系化合物は、下記一般式(47)で表される不飽和基を有する単量体、オリゴマーあるいはこれらの混合物である。



式中、 R^{62} は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。

【0181】不飽和アクリル系化合物としては、具体的には、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコール等の低分子量アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類；ビスフェノールA、イソシアヌル酸等の酸あるいは上記低分子量アルコール等をエチレンオキシドやプロピレンオキシドで変性したアルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類；主鎖がポリエーテルで末端

に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体であり、主鎖中に水酸基を有するポリオール等の(メタ)アクリル酸エステル類；ビスフェノールA型やノボラック型等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類；ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレート等を反応させることにより得られる分子鎖中にウレタン結合および(メタ)アクリル基を有するウレタンアクリレート系オリゴマー等が挙げられる。

【0182】ポリケイ皮酸ビニル類とは、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂であり、ポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル系誘導体が挙げられる。

【0183】アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、93頁～、106頁から、117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

【0184】上記の光硬化性物質の中では、取り扱い易いという理由で不飽和アクリル系化合物が好ましい。

【0185】光硬化性物質は、ビニル系重合体100重量部に対して0.01～20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類等の促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

<空気酸化硬化性物質>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて空気酸化硬化性物質を添加しても良い。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。この空気酸化硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性(残留タックともいう)を低減できる。本発明における空気酸化硬化性物質は、空気と接触させることにより硬化し得る物質であり、より具体的には、空気中の酸素と反応して硬化する性質を有するものである。代表的な空気酸化硬化性物質は、例えば空气中で室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

【0186】空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油；これら乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエンを、C5

～C8ジエンの重合体や共重合体、更には該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが具体例として挙げられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物（液状ジエン系重合体）やその変性物が特に好ましい。

【0187】上記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR、SBR等の重合体や更にはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら液状ジエン系化合物のうちでは液状ポリブタジエンが好ましい。

【0188】空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩やアミン化合物等が例示される。

【0189】空気酸化硬化性物質は、ビニル系重合体100重量部に対して0.01～20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。

<酸化防止剤>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても良い。酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」（235～242）等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0190】例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23等のチオエーテル系（以上いずれもアデカアーガス化学製）、Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ（以上いずれも日本チバガイギー製）等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

【0191】ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（又はジ又はトリ）（ α -メチルベンジル）フェノール、2,2'-メチレンビス（4エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2,4-ビス-（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド）、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）カルシウム、トリス-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、2,4-2,4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕o-クレゾール、N,N'-ビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、2-（5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3,5-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル）-ベンゾトリアゾール、メチル-3-〔3-tert-ブチル-5-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート-ポリエチレングリコール（分子量約300）との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2-n-ブチルマロン酸ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル）、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-

ert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2,4-ビス-（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2,2-チオ-ジエチレンビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド）、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）カルシウム、トリス-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、2,4-2,4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕o-クレゾール、N,N'-ビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、2-（5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3,5-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル）-ベンゾトリアゾール、メチル-3-〔3-tert-ブチル-5-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート-ポリエチレングリコール（分子量約300）との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2-n-ブチルマロン酸ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル）、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-

ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

【0192】商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH（以上いずれも大内新興化学工業製）、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK A 10 O-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37（以上いずれもアデカア-ガス化学製）、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL（以上いずれも日本チバガイギー製）、Sumilizer GM、Sumilizer G 20 A-80（以上いずれも住友化学製）等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0193】酸化防止剤は後述する光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75（以上いずれも日本チバガイギー製）などを使用しても良い。

【0194】酸化防止剤の使用量は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善の効果が少なく、5重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。

<光安定剤>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光安定剤を添加しても良い。光安定剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」（235～242）等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0195】特に限定はされないが、光安定剤の中でも、紫外線吸収剤が好ましく、具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213（以上いずれも日本チバガイギー製）等のようなベンゾトリアゾール系化合物やチヌビン1577等のようなトリアジン系、CHIMASSORB81等のようなベンゾフェノン系、チヌビン120（日本チバガイギー製）等のようなベンゾエート系化合物等が例示できる。

【0196】また、ヒンダードアミン系化合物も好ましく、そのような化合物を以下に記載する。コハク酸ジメ

チル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ〔{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕、N,N'-ビス(3アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリディニル)エステル等が挙げられる。

【0197】商品名で言えば、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL、Irgafos168、（以上いずれも日本チバガイギー製）、MARK LA-52、MARK LA-57、MARK LA-62、MARK LA-67、MARK LA-63、MARK LA-68、MARK LA-82、MARK LA-87、（以上いずれもアデカア-ガス化学製）、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-440（以上いずれも三共製）などが例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0198】更には紫外線吸収剤とヒンダードアミン系化合物の組合せはより効果を発揮することがあるため、特に限定はされないが併用しても良く、併用することが好ましいことがある。

【0199】光安定剤は前述した酸化防止剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐候性が向上することがあるため特に好ましい。予め光安定剤と酸化防止剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75（以上いずれも日本チバガイギー製）などを使用しても良い。

【0200】光安定剤の使用量は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善の効果が少なく、5重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。

その他の添加剤

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0201】このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

【0202】本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製しても良く、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整しても良い。2成分型にすると、2成分の混合時に着色剤を添加することができ、例えば、サイディングボードの色に合わせたシーリング材を提供する際に、限られた在庫で豊富な色揃えをすることが可能となるなど、市場から要望されている多色化対応が容易となり、低層建物用等により好ましい。着色剤は、例えば顔料と可塑剤、場合によっては充填材を混合しペースト化したものを用いると作業し易い。また、更に2成分の混合時に遅延剤を添加することにより硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

<<硬化物>>

<用途>本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、注型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤、等の様々な用途に利用可能である。

【0203】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0204】下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。また、本実施例において「トリアミン」とは、ペンタメチルジエチレントリアミンをいう。

【0205】下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

（製造例1）

（アルケニル基を有するカルボン酸塩の合成）メタノール（250mL）に10-ウンデセン酸（150g、0.814mol）、カリウム-tert-ブトキシド

（91.3g、0.814mol）を加え、0℃で攪拌した。減圧加熱下で揮発分を留去することにより、下式に示すウンデセン酸カリウムを得た。



（BAセミバッチ重合-1kg）

2Lのガラス反応容器に窒素雰囲気下、臭化第一銅（8.39g、0.0585mol）、アセトニトリル（112mL）を投入し、70℃で60分間加熱した。これにアクリル酸ブチル（224mL、1.56mol）、2、5-ジプロモアジピン酸ジエチル（17.6g、0.0488mol）を加えてさらに30分攪拌した。これにトリアミン（0.41mL、1.95mmol）を加えて重合を開始した。この後反応溶液のサンプリングを行なって反応を追跡しながらトリアミン（5.66mL、27.1mmol）を加え、また反応開始から55分後からアクリル酸ブチル（895mL、6.24mol）を140分かけて加えた。アクリル酸ブチルの添加後さらに170分加熱を続けた。この時GC測定よりアクリル酸ブチルの消費率は92.9%であった。

混合物をトルエンで希釈して活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧加熱して留去することで無色透明重合体[1]を得た。得られた重合体[1]の数平均分子量は21000、分子量分布は1.1であった。

【0206】上記重合体[1]（0.35kg）、上記ウンデセン酸カリウム（8.85g）及びジメチルアセトアミド350mLをガラス容器に加え、窒素雰囲気下70℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液の揮発分を減圧加熱下で除去した後、トルエンで希釈してろ過した。ろ液から減圧加熱下で揮発分を留去して溶液を濃縮した。これに珪酸アルミ（協和化学製、キョワード700PEL）をポリマーに対して20wt%加え、100℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液から減圧加熱下で揮発分を留去することにより、アルケニル基末端重合体（重合体[2]）を得た。¹H-NMR測定により、ポリマー1分子あたりに導入されたアルケニル基は1.9個であった。

【0207】1L耐圧反応容器に重合体[2]（350g）、トリメトキシシラン（15.0mL）、オルトギ酸メチル（3.6mL）、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 5×10^{-4} 当量とした。反応混合物を加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P1]）を得た。得られた重合体の数平均分子量は26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、1.4個であった。

【0208】同様に1L耐圧反応容器に重合体[2]と、トリメトキシシラン、オルトギ酸メチル、および0

価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込み、充分加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P2]）を得た。得られた重合体の数平均分子量は26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.0個であった。

【0209】同様に1L耐圧反応容器に重合体[2]と、ジメトキシメチルヒドロシラン、オルトギ酸メチル、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込み、加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P3]）を得た。得られた重合体の数平均分子量は26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.4個であった。

（製造例2）還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr（8.39g、0.0585mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（112mL）を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（224mL）、2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル（23.4g、0.0650mol）、トリアミン（0.500mL、0.244mmol）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（895mL）を150分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（2.50mL、12.0mmol）を追加した。反応開始より310分経過後に1, 7-オクタジエン（288mL、1.95mol）、トリアミン（4.0mL、0.0195mol）を加え、引き続き70℃で240分加熱攪拌した。反応混合物をヘキサンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体[3]）を得た。重合体[3]の数平均分子量は20000、分子量分布は1.3であった。還流管付2Lセパラブルフラスコに、重合体[3]

（1.0kg）、安息香酸カリウム（34.8g）、N, N-ジメチル酢酸アミド（1L）を仕込み、窒素気流下70℃で15時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN, N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な安息香酸カリウム）を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体[4]を得た。

【0210】還流管付2L丸底フラスコに、重合体[4]（1kg）、珪酸アルミ（200g、協和化学製、キョーワード700PEL）、トルエン（1L）を仕込み、窒素気流下100℃で5.5時間加熱攪拌し

た。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体[5]を得た。

【0211】1L耐圧反応容器に重合体[5]（720g）、トリメトキシシラン（31.7mL）、オルトギ酸メチル（8.1mL）、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 5×10^{-4} 当量とした。反応混合物を加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P4]）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により23000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.7個であった。

【0212】同様に1L耐圧反応容器に重合体[5]、トリメトキシシラン、ジメトキシメチルヒドロシラン、オルトギ酸メチル、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、トリメトキシシランとジメトキシメチルヒドロシランの投入量はモル比で70対30とした。反応混合物を加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P5]）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により23000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、トリメトキシ基が1.2個、ジメトキシメチル基0.5個であった。

【0213】同様に1L耐圧反応容器に重合体[5]、ジメトキシメチルヒドロシラン、オルトギ酸メチル、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込み、加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体[P6]）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により23000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.7個であった。

（製造例3）還流塔および攪拌機付きの50L重合機に、CuBr（251.82g、1.76mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（3360mL）を加え、68℃で20分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（6.80L）、2, 5-ジプロモアジピン酸ジエチル（526.70g、1.46mol）、トリアミン（12.0mL、0.0585mol）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（26.80L）を204分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にト

リアミン (36.0 mL、0.176 mol) を追加した。反応開始より 397 分経過後に 1, 7-オクタジェン (8640 mL、58.5 mol)、トリアミン (120 mL、0.585 mol) を加え、80℃で 240 分加熱攪拌した。その後トリアミン (80 mL、0.390 mol) を追加し、90℃で 240 分加熱攪拌した。

【0214】反応混合物をトルエンで希釈し、分離板型遠心沈降機を用いて不溶の銅錯体を除去し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体 (重合体 [6]) を得た。重合体 [6] の数平均分子量は 24000、分子量分布は 1.21 であった。還流管付 10 L セパラブルフラスコに、重合体 [6] (3.0 kg)、酢酸カリウム (24.5 g)、N, N-ジメチル酢酸アミド (3 L) を仕込み、窒素気流下 100℃で 10 時間加熱攪拌した。加熱減圧下で N, N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分 (KBr および余剰な酢酸カリウム) を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体 [7] を得た。

【0215】還流管付 10 L 丸底フラスコに、重合体 [7] (3 kg)、ハイドロタルサイト (450 g、協和化学製、キョワード 500 SH、キョワード 700 SL)、キシレン (0.6 L) を仕込み、窒素気流下 130℃で 5.0 時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液を減圧留去することにより重合体 [8] を得た。

【0216】2 L 反応容器に重合体 [8] (1000 g)、トリメトキシシラン (52 mL)、オルトギ酸メチル (13.3 mL)、および 0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒とトリメトキシシランを反応途中で追加した。トリメトキシシランの使用量は合計で 69 mL、白金触媒の使用量は合計で、重合体のアルケニル基に対してモル比で 1×10^{-3} 当量であった。加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体 (重合体 [P7]) を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (ポリスチレン換算) により 28500、分子量分布は 1.4 であった。重合体 1 分子当たり導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR 分析により求めたところ、2.5 個であった。

【0217】同様に 2 L 反応容器に重合体 [8]、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピルニトリルを仕込み、加熱反応させた後、混合物の揮発分を (未反応の 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが残らないように) 十分に減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体 (重合体 [P8]) を得た。得られた重合体の数平均分

子量は GPC 測定 (ポリスチレン換算) により 28500、分子量分布は 1.4 であった。重合体 1 分子当たり導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR 分析により求めたところ、2.8 個であった。

【0218】同様に 2 L 反応容器に重合体 [8] (1000 g)、ジメトキシメチルヒドロシラン (45 mL)、オルトギ酸メチル (13.3 mL)、および 0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、重合体 [P7] 同様、白金触媒とジメトキシメチルシランを反応途中で追加した。充分加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体 (重合体 [P9]) を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (ポリスチレン換算) により 28500、分子量分布は 1.4 であった。重合体 1 分子当たり導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR 分析により求めたところ、2.5 個であった。

(製造例 4) 特開平 11-080249 号に記載の実施例 2 に記載された方法に基づき、ヒドロキシエチル-2-ブロモプロピオネートを開始剤とし、臭化第一銅と 2, 2-ビビリジンを重合触媒として、アクリル酸-n-ブチルを重合し、重合末期にメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルを添加して末端に水酸基を有するポリアクリル酸-n-ブチル (重合体 [9]) を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (ポリスチレン換算) により 6100、分子量分布は 1.3 であった。

【0219】これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加えてウレタン化反応を行ない、末端の水酸基をトリメトキシシリル基に変換して、トリメトキシシリル基を有するビニル系重合体 (重合体 [P10]) を得た。重合体 1 分子当たり導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR 分析により求めたところ、3.3 個であった。

(製造例 5) 攪拌機付きの 250 L の反応釜に、CuBr (923.3 g、6.44 mol) を仕込み、反応釜内を窒素シールした後、アセトニトリル (6671 g) を加え、65℃で 15 分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル (22.0 kg)、2, 5-ジブromoアジピン酸ジエチル (1931.2 g、5.36 mol)、アセトニトリル (3000 g)、トリアミン (44.8 mL、214.6 mmol) を加え、反応を開始した。80℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル (88.0 kg) を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン (179.2 mL、859.5 mmol) を追加した。引き続き 80℃で加熱攪拌後、1, 7-オクタジェン (15.847 kg)、トリアミン (672.0 mL、3.21 mol) を添加し、さらに 80℃で 10 時間加熱攪拌を続けることにより、重合体 [10] を含有する反応混合物 (重合反応混合物 [10']) を得た。反応混合物 [10'] の揮発分を減圧

10

20

30

40

50

留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体〔10〕）を得た。

【0220】攪拌機付きの250Lの反応釜に重合体〔10〕（100kg）、メチルシクロヘキサン（100kg）、吸着剤（各2kg、協和化学製、キョーワード500SH、キョーワード700SL）を仕込み、酸素／窒素混合ガス雰囲気下で150℃、2時間加熱攪拌し固体分を分離して重合体〔11〕を得た。

【0221】還流管付10Lセパラブルフラスコに、重合体〔11〕（3.2kg）、酢酸カリウム（74.1g）、N,N-ジメチル酢酸アミド（3.2L）を仕込み、窒素気流下100℃で8時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な酢酸カリウム）を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体〔12〕を得た。

【0222】還流管付10Lセパラブルフラスコに、重合体〔12〕（3kg）、吸着剤（1800g、協和化学製、キョーワード500SH、キョーワード700SL）、キシレン（1.5L）を仕込み、窒素気流下130℃で5.0時間加熱攪拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液を減圧留去することにより重合体〔13〕を得た。

【0223】2L反応容器に製造例1で得られた重合体〔13〕（1300g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（58.5mL）、オルトギ酸メチル（17.3mL）、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒の使用量は重合体1kgに対し白金換算で30mg、100℃、3.5h加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体（重合体〔P11〕）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により27000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.8個であった。

（製造例6）還流塔および攪拌機付きの50L重合機を用いて、製造例3と同様にしてCuBr（188.02g、1.3107mol）、アセトニトリル（3226mL）、アクリル酸ブチル（9396mL）、アクリル酸エチル（13060mL）、アクリル酸2-メトキシエチル（9778mL）、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル（786.55g）、トリアミン（187.76mL）、1,7-オクタジエン（6452mL）を原料とし、反応させた反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端共重合体〔アルケニル末端ポリ（アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル）の共重合体：共重合体〔14〕〕を得

た。

【0224】還流管付10Lセパラブルフラスコに、共重合体〔14〕（3.0kg）、酢酸カリウム（24.5g）、N,N-ジメチル酢酸アミド（3L）を仕込み、窒素気流下100℃で10時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な酢酸カリウム）を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端共重合体〔アルケニル末端ポリ（アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル）の共重合体：共重合体〔15〕〕を得た。

【0225】還流管付10L丸底フラスコに、共重合体〔15〕（3kg）、ハイドロタルサイト（450g、協和化学製、キョーワード500SH、キョーワード700SL）、キシレン（0.6L）を仕込み、窒素気流下130℃で5.0時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液を減圧留去することにより共重合体〔16〕を得た。

【0226】2L反応容器に共重合体〔16〕（1000g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（29.8mL）、オルトギ酸メチル（11.7mL）、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒とジメトキシメチルシランを反応途中で追加した。充分加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系共重合体（共重合体〔P12〕）を得た。得られた共重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により21500、分子量分布は1.3であった。共重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.3個であった。

（製造例7）片末端がブトキシ基で封鎖されている数平均分子量1200のポリプロピレンアルコール（市販品ニューポールLB-285、三洋化成製）にイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加えてウレタン化反応を行ない、末端の水酸基をトリメトキシシリル基に変換して、架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体（重合体〔P13〕）を得た。

（製造例8）アリルアルコールを開始剤として、プロピレンオキシドを開環重合し、分子量2000の片末端アリルオキシ基含有のポリオキシプロピレンモノオールとし、続いてトリエチルアミン存在下、水酸基と等モルの塩化ベンゾイルと反応させた。反応混合物を5倍量のヘキサンで希釈し水洗してトリエチルアミン塩酸塩を除き、ヘキサンを留去して一方の末端がベンゾイルオキシ基で、他方の末端がアリル基である化合物を得た。次に、ジメトキシメチルシラン、塩化白金酸を用い、片末端アリル基をジメトキシメチルシリルプロピル基に変換して架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体（重

合体[P14])を得た。分子量は2500、粘度は0.7Pa・s(23℃)であった。

(製造例9)2-エチルヘキサノールを開始剤として、特開平3-72527号に記載の方法で、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下にプロピレンオキシドを反応させてポリオキシポリプロピレンモノオールを製造し、次いで末端水酸基に塩化アリルを反応させて不飽和基を導入した後、更に、トリメトキシシランを反応させて、片末端に架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(重合体[P15])を得た。数平均分子量は3000、粘度は0.6Pa・s(23℃)であった。

(製造例10)両末端に水酸基を有する分子量3000のポリプロピレングリコールを開始剤として、特開平3-72527号に記載の方法で、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下にプロピレンオキシドを反応させてポリオキシポリプロピレンモノオールとし、末端水酸基に当量以下の塩化アリルを反応させて不飽和基を導入した後、更に、当量以下のメチルジメトキシシランを反応させて、平均して1.2個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(重合体[P16])を得た。数平均分子量は8000、重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、0.9個であった。

(製造例11)両末端に水酸基を有する分子量3000のポリプロピレングリコールを開始剤として、特開平3-72527号に記載の方法で、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下にプロピレンオキシドを反応させてポリオキシポリプロピレンモノオールとし、末端水酸基に塩化アリルを反応させて不飽和基を導入した後、更に、不飽和基に対して当量のメチルジメトキシシランを反応させて、分子末端に架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体(重合体[P17])を得た。数平均分子量は16000、重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.6個であった。

(実施例1~16)製造例1~4で得られた重合体[P1~P12]100部に膠質炭酸カルシウム(白艶華CR:白石カルシウム製)150部、重質炭酸カルシウム(ナノックス25A:丸尾カルシウム製)20部、酸化チタン(タイペークR-820(ルチル型):石原産業製)10部、製造例7~10で得られた重合体[P13~P16](表1に記載)を可塑剤として50部、チキソ性付与剤(ディスバロン6500楠本化成製)2

部、老化防止剤(サノールLS-765(HALS):三共製、チヌピン213:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)各1部を配合し、更に3本ベイントロールを用いて充分混合した後、その他の各種添加剤を配合し、各種硬化触媒を用いて約2mm厚のシート状に塗工し、室温にて硬化させ、更にその硬化物を室温にて1週間静置した後の硬化物の柔軟性を指触により評価した。各種配合剤と硬化剤の添加部数と評価結果を表1に示した。本発明の柔軟性の評価では、○は低モジュラス用シーラントとして良好なレベル、×は低モジュラス用シーラントとしてはかたすぎるレベル(すなわち不適)を表している。またオイルブリードについては、その硬化物を30℃×80%の雰囲気下に1週間静置した後、硬化物の表面状態を目視と指触により確認した。本発明のオイルブリードの評価では、○はオイルブリードがみられない状態(すなわち良好な状態)を、×は表面がオイルでベタツク状態(すなわち不良)を、△はこれらの中間の状態をそれぞれ表している。何れの硬化物も低モジュラス用シーラントとして充分な柔軟性を保ち、高温多湿下の条件でもオイルブリードはみられなかった。

(比較例1)製造例1で得られた重合体[P3]に対し、実施例1~16で可塑剤として使用した重合体[P13~P16]の代りにフタル酸-2-エチルヘキシルを用いた以外は実施例1~16と同様の方法で硬化物を作製し、同様に硬化物の柔軟性と、オイルブリードを観測、評価した。各種配合剤と硬化剤の添加部数と各結果を表1に示した。

(比較例2)製造例2で得られた重合体[P6]に対し、実施例1~16で可塑剤として使用した重合体[P13~P16]の代りにフタル酸-イソデシルを用いた以外は実施例1~16と同様の方法で硬化物を作製し、硬化物の柔軟性、オイルブリードを観測、評価した。各種配合剤と硬化剤の添加部数と各結果を表1に示した。

(比較例3)製造例3で得られた重合体[P9]に対し、実施例1~16で可塑剤として使用した重合体[P13~P16]を用いなかった以外は実施例1~16と同様の方法で硬化物を作製し、硬化物の柔軟性、オイルブリードを観測、評価した。各種配合剤と硬化剤、および硬化剤の添加部数と各結果を表1に示した。結果を表1に示した。

【0227】

【表1】

	重合体	①	②	③	④	⑤	柔軟性	オイルブリード
実施例1	P1	P13	Cat.A	—	F	—	○	○
実施例2	P2	P13	Cat.B	D	F	—	○	○
実施例3	P1/P3(1:1)	P14	Cat.B	C	—	—	○	○
実施例4	P4	P15	Cat.B	D	G	—	○	○
実施例5	P5	P13	Cat.B	E	G	H	○	○
実施例6	P4/P6(1:1)	P15	Cat.B	C	F	I	○	○
実施例7	P5/P6(1:1)	P15	Cat.B	E	—	J	○	○
実施例8	P4/P5/P6(1:1:1)	P13	Cat.B	—	F	J	○	○
実施例9	P7	P13	Cat.B	E	G	H	○	○
実施例10	P8	P14	Cat.A	C	G	I	○	○
実施例11	P9	P15	Cat.A	C	F	—	○	○
実施例12	P10	P13	Cat.A	D	F	—	○	○
実施例13	P11	P14	Cat.A	C	G	—	○	○
実施例14	P11	P15	Cat.A	D	F	—	○	○
実施例15	P11	P16	Cat.A	D	F	—	○	○
実施例16	P12	P16	Cat.A	C	G	—	○	○
比較例1	P3	DOP	Cat.A	D	F	—	○	△～×
比較例2	P6	DIDP	Cat.A	—	—	—	○	△～×
比較例3	P9	—	Cat.B	—	—	—	×	○

柔軟性：○…良好、×…不良(かたい…低モジュラス用シラントとして不適)

オイルブリード：良好 ← ○ > △ > × → 不良(ベタツク)

①可塑剤：P12～P15、DOP(ジノキシルフタレート：協和醗酵製)、DIDP(ジイソデシルフタレート：協和醗酵製)

②硬化触媒：Cat.A…U-220(ジブチル錫ジアセチルアセトナート、2部)、Cat.B…(オクチル酸錫/ラウリルアミン=3部/1部)

③空気酸化硬化性物質：C…桐油、D…亜麻仁油、E…1,2-エポリブタジエン

④光硬化性物質：F…ベンタエリスリトールトリアクリレート、G…トリメチロールプロパントリアクリレート

⑤シラノール化合物：H…ヘキサメチルシラザン、I…トリメチルフェノキシラン、J…トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化合物

(実施例17～18)製造例5で得られた重合体[P11]100部に膠質炭酸カルシウム(白艶華CCR：白石カルシウム製)150部、重質炭酸カルシウム(ナノックス25A：丸尾カルシウム製)20部、酸化チタン*

(タイベークR-820(ルチル型)：石原産業製)10部、[P15ならびにP14]の可塑剤60部、チキソ性付与剤(ディスパロン6500楠本化成製)2部、老化防止剤(サノールLS-765(HALS)：三共製、チヌピン213：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)各1部を配合し、ブラネタリーミキサーにて充分混合した後、シラノール含有化合物(A-1120、A-171：何れも日本ユニカー製)各1部と硬化触媒(U-220(ジブチル錫ジアセチルアセトナート)：日東化成製)2部を更に添加して、1液配合組成物を作製した。その組成物の23℃における粘度を測定した。更に約2mm厚のシート状に塗工し、室温にて硬化させ、実施例1～17と同様に硬化物の柔軟性、オイルブリードを観測、評価した。各種配合剤と硬化剤の添加部数と各結果を表2に示した。

【0228】

【表2】

	重合体	①	粘度(Pa・s)			柔軟性	オイルブリード
			1rpm	2rpm	10rpm		
実施例17	P11	P14	2500	1470	480	○	○
実施例18	P11	P15	2660	1550	510	○	○

柔軟性：○…良好、×…不良(かたい…低モジュラス用シラントとして不適)

オイルブリード：良好 ← ○ > △ > × → 不良(ベタツク)

(実施例19)製造例4で得られた[P10]50部と製造例11で得られた[P17]50部を混合した100部に対し、製造例9で得られた[P15]40部と、膠質炭酸カルシウム(白艶華CCR：白石カルシウム製)150部、重質炭酸カルシウム(ナノックス25A：丸尾カルシウム製)20部、酸化チタン(タイベークR-820(ルチル型)：石原産業製)10部、チキソ性付与剤(ディスパロン6500楠本化成製)2部、老化防止剤(サノールLS-765(HALS)：三共製、チヌピン213：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)各1部を添加し、ブラネタリーミキサーにて充分

混合した後、シラノール含有化合物(A-1120、A-171：何れも日本ユニカー製)各1部と硬化触媒(U-220(ジブチル錫ジアセチルアセトナート)：日東化成製)2部を更に添加して、硬化性組成物を作製した。その硬化性組成物を実施例1～18と同様に約2mm厚のシート状に塗工し、室温にて硬化させ、更にその硬化物を室温にて1週間静置した後の硬化物の柔軟性を評価した。またその硬化物を30℃×80%の雰囲気下に1週間静置した後、硬化物の表面状態を観測した。結果を表3に示した。

(実施例20)製造例4で得られた[P10]50部と

製造例 11 で得られた [P17] 50 部を混合した 100 部に対し、製造例 10 で得られた [P16] 70 部と、膠質炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石カルシウム製）150部、重質炭酸カルシウム（ナノックス25A：丸尾カルシウム製）20部、酸化チタン（タイベークR-820（ルチル型）：石原産業製）10部、チキソ性付与剤（ディスパロン6500楠本化成製）2部、老化防止剤（サノールLS-765（HALS）：三共製、チヌビン213：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）各1部を添加し、ブラネタリーミキサーにて充分混合した後、シラノール含有化合物（A-1120、A-171：何れも日本ユニカー製）各1部と硬化触媒（U-220（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）：日東化成製）2部を更に添加して、硬化性組成物を作製した。その硬化性組成物を実施例 1～18 と同様に約 2 mm 厚のシート状に塗工し、室温にて硬化させ、更にその硬化物を室温にて 1 週間静置した後の硬化物の柔軟性を評価した。またその硬化物を 30℃×80%の雰囲気下に 1 週間静置した後、硬化物の表面状態を観測した。結果を表 3 に示した。

（実施例 21）製造例 6 で得られた [P12] 70 部と製造例 11 で得られた [P17] 30 部を混合した 100 部に対し、製造例 9 で得られた [P15] 40 部と、膠質炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石カルシウム製）150部、重質炭酸カルシウム（ナノックス25A：丸尾カルシウム製）20部、酸化チタン（タイベークR-820（ルチル型）：石原産業製）10部、チキソ性付与剤（ディスパロン6500楠本化成製）2部、老化防止剤（サノールLS-765（HALS）：三共製、チヌビン213：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）各1部を添加し、ブラネタリーミキサーにて充分混合した後、シラノール含有化合物（A-1120、A*

*-171：何れも日本ユニカー製）各1部と硬化触媒（U-220（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）：日東化成製）2部を更に添加して、硬化性組成物を作製した。その硬化性組成物を実施例 1～18 と同様に約 2 mm 厚のシート状に塗工し、室温にて硬化させ、更にその硬化物を室温にて 1 週間静置した後の硬化物の柔軟性を評価した。またその硬化物を 30℃×80%の雰囲気下に 1 週間静置した後、硬化物の表面状態を観測した。結果を表 3 に示した。

10 （実施例 22）製造例 6 で得られた [P12] 70 部と製造例 11 で得られた [P17] 30 部を混合した 100 部に対し、製造例 10 で得られた [P16] 70 部と、膠質炭酸カルシウム（白艶華CCR：白石カルシウム製）150部、重質炭酸カルシウム（ナノックス25A：丸尾カルシウム製）20部、酸化チタン（タイベークR-820（ルチル型）：石原産業製）10部、チキソ性付与剤（ディスパロン6500楠本化成製）2部、老化防止剤（サノールLS-765（HALS）：三共製、チヌビン213：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）各1部を添加し、ブラネタリーミキサーにて充分混合した後、シラノール含有化合物（A-1120、A-171：何れも日本ユニカー製）各1部と硬化触媒（U-220（ジブチル錫ジアセチルアセトナート）：日東化成製）2部を更に添加して、硬化性組成物を作製した。その硬化性組成物を実施例 1～18 と同様に約 2 mm 厚のシート状に塗工し、室温にて硬化させ、更にその硬化物を室温にて 1 週間静置した後の硬化物の柔軟性を評価した。またその硬化物を 30℃×80%の雰囲気下に 1 週間静置した後、硬化物の表面状態を観測した。結果を表 3 に示した。

【0229】

【表 3】

	重合体					柔軟性	オイルブリード
	P10	P12	P17	P15	P16		
実施例 19	50	—	50	40	—	○	○
実施例 20	50	—	50	—	70	○	○
実施例 21	—	70	30	40	—	○	○
実施例 22	—	60	40	—	60	○	○

柔軟性：○…良好、×…不良（かたい…低モジュラス用シラントとして不適）

オイルブリード：良好 ← ○ > △ > × → 不良（ベタツ）

架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体と平均して 1.2 個以下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体を用いた硬化性組成物は、何れも良好な粘度、柔軟性を示した。またオイルブリードも良好であった。

【0230】

【発明の効果】本発明は、架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体、及び、平均して 1.2 個以

下の架橋性シリル基を有するポリエーテル系重合体からなる硬化性組成物からなり、硬化性組成物の粘度が低く良好な作業性を有し、その硬化性組成物を硬化させた硬化物の表面への可塑剤のブリードを抑制することにより硬化物の（塗料汚染性を含む）汚染を低下させ、また、その硬化物が低モジュラス、高伸びであり、かつその機械物性を長期にわたり維持し、更には良好なアルキッド塗装性、高ゲル分率を有する組成物を実現できる。